

93929
⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 43 06 971 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 43 06 971.1-45
㉑ Anmeldetag: 5. 3. 93
㉒ Offenlegungstag: 30. 9. 93
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 2. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
B 05 D 3/14
C 23 C 14/20
C 23 C 14/02
C 08 J 7/12
C 08 J 7/04
C 08 L 69/00
B 29 C 71/04
B 65 D 65/40

DE 43 06 971 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑥⑥ Innere Priorität:

P 42 09 807.6 26.03.92

⑦③ Patentinhaber:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:

Thurm, Siegfried, Dr., 4005 Meerbusch, DE;
Sommer, Klaus, Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE;
Bier, Peter, Dr., 4150 Krefeld, DE; Elschner, Andreas,
Dr., 4100 Duisburg, DE; Kowitz, Manfred, 4130
Moers, DE; Sandquist, Axel, Dipl.-Ing., 4019
Monheim, DE

⑥⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 4 23 64 750

⑤④ Verfahren zur Vorbehandlung der Oberflächen von Kunststoffteilen sowie ein nach diesem Verfahren
vorbehandeltes metallisiertes und/oder lackiertes Kunststoffteil

⑤⑦ Verfahren zur Vorbehandlung der Oberfläche von Kunst-
stoffteilen in einem Niederdruckplasma zum nachfolgenden
Aufbringen von Schichten, insbesondere Metallschichten,
wobei ein Prozeßgas für das Niederdruckplasma verwendet
wird, das Schwefelhexafluorid (SF₆) enthält, dadurch ge-
kennzeichnet, daß dieses Prozeßgas im wesentlichen frei
von Sauerstoff gehalten wird, daß das Verfahren bei einem
Druck von 1,0 Pa bis 50 Pa durchgeführt und daß die
Kunststoffoberfläche beim Vorbehandeln von Fluoranlage-
rungen bzw. -einlagerungen freigehalten wird.

DE 43 06 971 C 2

BEST AVAILABLE COPY

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Vorbehandlung der Oberflächen von Kunststoffteilen in einem Niederdruckplasma zum nachfolgenden Aufbringen von Schichten, insbesondere Metallschichten, wobei ein Prozeßgas für das Niederdruckplasma verwendet wird, das Schwefelhexafluorid (SF_6) enthält, sowie ein nach dem Verfahren vorbehandeltes metallisiertes und/oder lackiertes Kunststoffteil.

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Oberflächenbehandlung von Kunststoffen. Für viele Anwendungen solcher Teile ist es wünschenswert, diese an der Oberfläche besonders zu beschichten. Eine der häufigsten Anwendungen ist dabei das Aufbringen von Metallschichten, insbesondere von Aluminiumschichten. Eine besondere Schwierigkeit bei der Durchführung solcher Beschichtungen ist die im allgemeinen geringe Haftung zwischen aufgetragener Schicht und dem Kunststoffteil. Um diese Haftung zu verbessern, ist es bekannt, die Kunststoffteile einer Plasmabehandlung zu unterziehen.

So ist beispielsweise aus US-A-3 686 018 eine Methode zur Metallisierung eines Kunststoffsubstrates bekannt. Das Kunststoffsubstrat wird zur Verbesserung der Haftung mittels einer Niederdruckgasentladung behandelt, die vorzugsweise Sauerstoff als Prozeßgas enthält. Weiter ist aus US-A-4 756 964 ein Verfahren zur Herstellung von Barrierschichten aus amorphem Kohlenstoff auf Polycarbonat-, Polyethylen- oder Polypropylensubstrat bekannt, bei dem die Kunststoffoberfläche mit einem Gasplasma, das vorzugsweise Argon enthält, behandelt wird. Aus US-A-4 264 750 und US-A-4 404 256 ist ein Verfahren zur Behandlung fluorfreier Polymerer bekannt, bei dem durch Behandlung mit fluorhaltigen Gasen in einem Niedertemperaturplasma die Oberfläche der Polymeren fluoriert wird. Mit diesen bekannten Verfahren, bei welchen das Fluor in die Oberfläche eingelagert wird, konnte eine befriedigende Haftung der nachfolgenden Metallbeschichtung von insbesondere hochtemperaturbeständigem Polycarbonat nicht erzielt werden.

Daher bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Kunststoffteilen zu finden, mit dem sich die Haftung nachfolgend aufgetragener Schichten verbessern läßt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Prozeßgas frei von Sauerstoff gehalten wird, daß das Verfahren bei einem Druck von 1,0 Pa bis 50 Pa durchgeführt wird und daß die Kunststoffoberfläche beim Vorbehandeln von Fluoranlagerungen bzw. -einlagerungen freigehalten wird.

Niederdruckplasmen und ihre Erzeugung sind seit langem bekannt. Sie sind dadurch charakterisiert, daß der Druck in der Kammer, in der die Plasmabehandlung durchgeführt wird, unterhalb des Atmosphärendruckes liegt. In der Fachwelt wird das Niederdruckplasma häufig auch als Niedertemperaturplasma bezeichnet, da die Kunststoffsubstrate einer Temperatur von maximal bis zu 200°C ausgesetzt werden. Die Niederdruckplasmabehandlung ist gekennzeichnet durch die Größen Prozeßdruck, elektrische Leistung und Prozeßzeit sowie durch das verwendete Prozeßgas. Bekannte Prozeßgase sind beispielsweise Sauerstoff, Luft, Edelgas, Stickstoff oder Tetrafluormethan.

Die Durchführung des neuen Verfahrens erfolgt vorteilhaft in der gleichen Vakuumanlage, in welcher anschließend die Metallschicht aufgebracht wird, die zum Kunststoffteil eine gute Haftung aufweisen soll. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als Prozeßgas reines SF_6 oder eine Mischung von SF_6 mit anderen sauerstofffreien Gasen, bevorzugt von Edelgasen, benutzt.

Der Schwefelhexafluoridanteil beträgt dabei vorzugsweise mindestens 50%.

Die Anregung des Plasmas geschieht durch ein elektrisches Feld mit Frequenzen bis 10 GHz, wobei der bevorzugte Frequenzbereich zwischen 0 und 30 MHz liegt.

Vorzugsweise beträgt die Prozeßzeit der Vorbehandlung im Niederdruckplasma 0,5 bis 5 Minuten.

Das Verfahren läßt sich bevorzugt bei Polycarbonat bzw. Blends und Copolymeren dieses Kunststoffs anwenden. Im Vergleich zu den bekannten Verfahren zeigt das neue Verfahren eine besondere Verbesserung für hochtemperaturbeständige Polycarbonate, wie sie beispielsweise aus DE 38 32 396-A1 bekannt sind. Sie basieren auf Dihydroxydiphenylcycloalkanen, wobei die Cycloalkane bevorzugt mit Methylgruppen, insbesondere in der 3- bzw. 3,3-Stellung, substituiert sind.

Nachdem die Kunststoffteile in erfindungsgemäßer Weise vorbehandelt wurden, wird eine Metallschicht, in einem bevorzugten Beispiel aus A1, aufgebracht. Die Schichtdicke beträgt 1 nm bis 100 000 nm, vorzugsweise 10 nm bis 10 000 nm. Verfahren zum Aufbringen von Metallschichten sind literaturbekannt. Es eignen sich Aufdampfen, Sputtern, Ionenplattieren, Plasma-CVD (chemical vapor deposition) usw., die dem Fachmann geläufig sind. Geeignete Kunststoffteile, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorbehandelt werden können, sind beispielsweise Platten, Reflektoren für Automobilscheinwerfer sowie Formkörper jeglicher Art und Dimension, z. B. als Gehäuse für Geräte und Folien für Verpackungs- und Dekorationszwecke.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein metallisiertes und/oder lackiertes Kunststoffteil mit einer Vorbehandlung entsprechend dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die vorbehandelte Oberfläche frei von Fluor ist und daß die Haftung der aufgetragenen Metall- und/oder Lackschicht einen Klebebandtest mit einer Abzugskraft von 7 N/cm übersteht.

Vorzugsweise besteht das metallisierte und/oder lackierte Kunststoffteil, insbesondere in Form eines Reflektors, aus Polycarbonat, insbesondere aus hochtemperaturbeständigem Polycarbonat auf Basis von Dihydroxydiphenylcycloalkanen.

Beispiele

Zur beispielhaften Erläuterung der Erfindung wurden folgende Kunststoffe eingesetzt:

A = Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A

B = Polycarbonat auf Basis von hydriertem Isophoron

C = Blends aus einem Polycarbonat auf Basis Bisphenol A und Acrylbutadienstyrol.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorbehandelte Fläche der Proben B 11×15 cm.

Als Metall, dessen Haftung auf dem Kunststoffteil verbessert werden soll, wurde Aluminium (Al) benutzt. Dieses wurde durch Aufdampfen auf die Kunststoffteile aufgebracht.

Die Prüfung der Haftung der an die Vorbehandlung anschließend aufgetragenen Al-Schichten erfolgte nach dem sogenannten Klebebandtest. Dabei wurden Klebebänder von 20 mm Breite und ca. 80 mm Länge auf die zu untersuchenden Proben aufgebracht.

Zur Haftungsbeurteilung wurden handelsübliche Klebebänder mit definierter Abzugskraft benutzt:

Typ	Abzugskraft
-----	-------------

I	5
---	---

II	7
----	---

Mit diesen Bändern ist eine Differenzierung der Haftfestigkeit der Metallschichten auf den Kunststoffformkörpern möglich.

Das Abrißbild der Al-Schicht wurde in vier Abstufungen beurteilt:

0 = kein Abriß der Al-Schicht

1 = punktförmiger Abriß der Al-Schicht

2 = Abriß der Al-Schicht < 50%

3 = Abriß der Al-Schicht \geq 50%.

Zur Untersuchung der Wirkung der Plasmabehandlung auf die Kunststoffoberfläche wurde eine erfindungsgemäß behandelte Oberfläche des Kunststoffs B mit Hilfe des ESCA-Verfahrens (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 5, "Analysen- und Meßverfahren", S. 522, Verlag Chemie Weinheim; Deerfield Beach, Florida, Basel) untersucht, um die Wirkung der Vorbehandlung auf die chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Dabei wurde überraschenderweise gefunden, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren kein Fluor, wohl aber Schwefel in die Oberfläche des vorher schwefelfreien Polymers eingelagert wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Es sei angemerkt, daß Wasserstoff mit dem ESCA-Verfahren nicht nachgewiesen werden kann.

Beispiel 1

Die eingangs erwähnten Probentypen A, B und C wurden in einer Ausdampfanlage auf einem rotierbaren Substrathalter befestigt. Anschließend wurde die Prozeßkammer der Ausdampfanlage geschlossen und auf ca. 0,01 Pa evakuiert. Danach wurde SF_6 bis zu einem Druck von 7 Pa eingelassen. Die Druckmessung erfolgte mit einem gasartunabhängigen Kapazitätsmanometer. Anschließend wurde der Drehantrieb des Substralthalters eingeschaltet, so daß dieser mit 20 U/min rotierte. Durch Anlegen einer Spannung von -475 V gegen Erde an eine als Kathode geschaltete Al-Platte wurde ein Niederdruckplasma gezündet. In diesem Plasma wurden die Proben 2 Minuten mit einer Leistung von 3,8 Watt behandelt. Danach wurde die Spannung abgeschaltet, die SF_6 -Zugabe beendet und die Prozeßkammer auf 0,01 Pa evakuiert.

Nach Erreichen dieses Druckes wurde die Elektronenstrahlkanone eingeschaltet und das zu verdampfende Aluminium, welches sich in einem Graphittiegel befand, mit einer Leistung von 2 kW innerhalb von 180 s auf ca. 1500 K erhitzt. Anschließend wurde eine bewegliche Blende zwischen Elektronenstrahlkanone und Substrathalter entfernt und die Formkörper für 80 s bei einer Rate von 1 nm/s beschichtet. Danach wurde die Blende wieder zwischen Elektronenstrahlkanone und Substrathalter eingebracht und der Beschichtungsvorgang beendet. Nach dem Abschalten der Elektronenstrahlkanone und Abkühlung des Verdampfungsgutes wurde nach ca. 10 Minuten die Prozeßkammer belüftet und die beschichteten Kunststoffteile entnommen. Die Prüfung der Haftung der Metallschicht wurde nach dem oben erwähnten Verfahren durchgeführt. Das Ergebnis ist in der am Ende der Beispiele angeführten Tabelle 1 dargestellt. Man sieht, daß die Metallschichten von allen untersuchten Kunststoffen nicht abgelöst werden konnten, d. h. sie weisen eine gute Haftung auf.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Kunststoffteile wie in Beispiel 1 wurden in einem Niederdruckplasma vorbehandelt. Als Prozeßgas wurde Ar benutzt. Alle anderen Prozeßparameter blieben gleich. Die Aufbringung der Al-Schicht und die Prüfung der Haftung geschah wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben. Es zeigt sich, daß bei Klebeband Typ I, welches eine Abzugskraft von 5 N/cm aufweist, die Schichthaftung bei Probe A sehr gut, bei den Proben B und C ausreichend ist. Bei der Prüfung mit dem Klebeband Typ II, welches eine Abzugskraft von 7 N/cm besitzt, wird dagegen, verglichen mit den Werten aus Beispiel 1, eine deutlich schlechtere Haftung der Metallschicht festgestellt.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Kunststoffteile wie in Beispiel 1 wurden in einem Niederdruckplasma vorbehandelt. Als Prozeßgas wurde CF_4 benutzt, wobei Fluor in der Oberfläche angelagert wurde. Alle anderen Prozeßparameter bleiben gleich. Die Aufbringung der Al-Schicht und die Prüfung der Haftung geschahen wie in Beispiel 1 beschrieben; die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben. Es zeigt sich, daß die Al-Schicht eine ungenügende Haftung aufweist.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Kunststoffteile wie in den vorherigen Beispielen wurden ohne Vorbehandlung in einem Niederdruckplasma direkt mit Al bedampft und die Haftung der Al-Schicht geprüft. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt und zeigen, daß die Al-Schichten bei Verwendung beider Klebebänder eine ungenügende Haftung aufweisen.

Tabelle 1

Beispiel	Prozeßgas	Haftung					
		Klebeband Typ II Probe			Klebeband Typ II Probe		
		A	B	C	A	B	C
1	SF ₆	0	0	0	0	0	0
2	Ar	0	2	2	2	3	3
3	CF ₄	3	3	3	3	3	3
4	-	2	3	2	3	3	3

Tabelle 2

Beispiel	Prozeßgas	Bestandteile (at-%)			
		C	O	F	S
1	SF ₆	81	18	0	1
2	Ar	81	19	0	0
3	CF ₄	80	17	3	0
4	-	86,5	13,5	0	0

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung der Oberfläche von Kunststoffteilen in einem Niederdruckplasma zum nachfolgenden Aufbringen von Schichten, insbesondere Metallschichten, wobei ein Prozeßgas für das Niederdruckplasma verwendet wird, das Schwefelhexafluorid (SF₆) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Prozeßgas im wesentlichen frei von Sauerstoff gehalten wird, daß das Verfahren bei einem Druck von 1,0 Pa bis 50 Pa durchgeführt und daß die Kunststoffoberfläche beim Vorbehandeln von Fluoranlagerungen bzw. -einlagerungen freigehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Prozeßgas mit einem Schwefelhexafluoridanteil von mindestens 50% verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßgas außer SF₆ andere sauerstofffreie Gase, insbesondere Edelgase, enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Prozeßzeit der Vorbehandlung im Niederdruckplasma zwischen 0,5 und 5 Minuten beträgt.
5. Metallisiertes und/oder lackiertes Kunststoffteil mit einer Vorbehandlung entsprechend dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die vorbehandelte Oberfläche frei von Fluor ist und daß die Haftung der aufgetragenen Metall- und/oder Lackschicht einen Klebebandtest mit einer Abzugskraft von 7 N/cm übersteht.
6. Metallisiertes und/oder lackiertes Kunststoffteil, insbesondere Reflektor, nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Polycarbonat, insbesondere aus hochtemperaturbeständigem Polycarbonat auf Basis von Dihydroxydiphenylcycloalkanen, besteht.